

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 541.183:678.761.2

ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА МИНЕРАЛЬНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

В.М. Комаров, профессор, Д.А. Жижимов[@], аспирант

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Кафедра информационных технологий,
Москва, 119571 Россия

[@] Автор для переписки, e-mail: dmitriy.zhizhimov@yandex.ru

Показано, что дисперсность минерального наполнителя существенно влияет на адсорбционные и прочностные свойства диен-стирольных блок-сополимеров. Получены выражения для комбинаторной энтропии смешения невзаимодействующих частиц в многокомпонентной системе, учитывающие вклад, обусловленный различием компонентов по размерам.

Ключевые слова: комбинаторная энтропия, дисперсность, адсорбция, двухкомпонентная система, диен-стирольный блок-сополимер.

INFLUENCE OF THE PARTICLE SIZE DISTRIBUTION OF MINERAL FILLER ON THE PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF BLOCK COPOLYMERS

V.M. Komarov, D.A. Zhizhimov[@]

Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia

[@] Corresponding author e-mail: dmitriy.zhizhimov@yandex.ru

The mineral filler dispersity is shown to affect significantly the adsorption and strength properties of diene-styrene copolymers. Expressions for combinatorial entropy of mixing non-interacting particles in a multicomponent system were obtained, taking into account the contribution due to the difference in component size.

Keywords: combinatorial entropy, dispersion, adsorption, two-component system, diene-styrene block copolymer.

Одной из основных характеристик, определяющих физико-химическое состояние многокомпонентной системы, ее устойчивость к внешним воздействиям, возможность протекания в системе различных физических и химических процессов, является свободная энергия, которая, как известно [1, 2], состоит из энергетической и энтропийной составляющих. В случае невзаимодействующих (или слабо взаимодействующих) частиц изменение свободной энергии системы при смешении различных компонентов определяется, в основном, комбинаторной энтропией смешения $\Delta S_{см}^{комб.}$ [3]:

$$\Delta G_{см} = -T\Delta S_{см}^{комб.} \quad (1)$$

Известное выражение для комбинаторной энтропии смешения, полученное в рамках решеточной модели [3]

$$\Delta S_{см}^{комб.} = k \sum_i N_i \ln \frac{N}{N_i}, \quad (2)$$

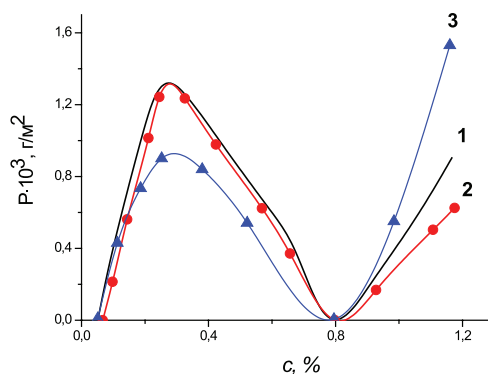
как показывает анализ, не учитывает вклад $\Delta S_{см}^{комб.}$, обусловленный распределением компонентов по размерам, поэтому использование его для решения практических задач весьма ограничено.

Целью данной работы являлось исследование влияния фракционного состава мела на адсорбционные и прочностные свойства диен-стирольных блок-сополимеров. В качестве объектов исследования были выбраны бутадиен-стирольный блок-сополимер марки ДСТ-30 (содержание связанного стирола 30%) и фракционированный мел (средний диаметр частиц мелкой фракции составлял 2.1 мкм, крупной - 4.2 мкм).

Фракционирование мела проводили отмучиванием в воде. Адсорбцию ДСТ-30 на меле изучали

из разбавленных растворов в толуоле методом рефрактометрии и пьезоэлектрического микровзвешивания. Определение прочности наполненных образцов проводили на динамометре Instron (нагрузка 50 кг, скорость движения зажимов 200 мм/мин). Исследу-

емые образцы имели форму пластин шириной 5 см, толщиной 0.9–0.95 мм, длина рабочей зоны 2 см. Наполнитель вводили в раствор блок-сополимера в толуоле, содержащий 1%-ный водный раствор алкилсульфата натрия.



Изотермы адсорбции ДСТ-30 из растворов в толуоле, $T = 293\text{ К}$, $\tau = 144\text{ ч}$:

1 – крупная фракция мела; 2 – смесь фракций в соотношении 1 : 1; 3 – мелкая фракция мела.

На рисунке представлены изотермы адсорбции ДСТ-30 на мелкой и крупной фракциях мела, а также на смеси фракций в соотношении 1:1. Видно, что наибольшие значения адсорбции соответствуют наиболее мелкой фракции адсорбента, что связано с большей ненасыщенностью адсорбционного поля мелких частиц. Характерно, что для смеси, соотношение компонентов которой 1:1, значения адсорбции

близки к таковым для крупной фракции адсорбента.

Как отмечалось ранее, свободная энергия определяет не только физико-механические свойства системы, но и ее устойчивость, характеризующую, например, прочностью. В таблице приведены значения прочности, вычисленные на основе метода конечных элементов [4, 5], наполненного и ненаполненного ДСТ-30 в зависимости от относительного удлинения.

Прочностные свойства наполнителя ДСТ-30

Образец	ДСТ-30 + 10% крупной фракции мела						
	200	400	600	800	1000	1200	1400
$\varepsilon, \%$	0.22	0.30	0.33	0.35	0.44	—	—
$p^{\text{эксп}}, \text{МПа}$	0.61	0.83	0.93	1.10	1.32	1.88	3.02
Образец	ДСТ-30 + 10% мелкой фракции мела						
	200	400	600	800	1000	1200	1400
$\varepsilon, \%$	0.90	1.12	1.28	1.60	2.31	3.27	—
$p^{\text{эксп}}, \text{МПа}$	1.9	2.1	2.3	2.6	2.9	3.5	4.6
Образец	ДСТ-30 10% смеси фракций мела (относительный состав)						
	200	400	600	800	1000	1200	1400
$\varepsilon, \%$	0.90	1.12	1.28	1.60	2.31	3.27	—
$p^{\text{эксп}}, \text{МПа}$	1.9	2.1	2.3	2.6	2.9	3.5	4.6
Образец	ДСТ-30 без наполнителя						
	200	400	600	800	1000	1200	1400
$\varepsilon, \%$	0.90	1.12	1.28	1.60	2.31	3.27	—
$p^{\text{эксп}}, \text{МПа}$	1.9	2.1	2.3	2.6	2.9	3.5	4.6

Как и следовало ожидать, введение в блок-сополимер наполнителя понижает прочность системы. Этот факт широко известен из литературы [5-7]. Но, тем не менее, наименьшее понижение прочности вызывает введение в ДСТ-30 смеси фракций комбинаторной энтропии смешения.

Список литературы:

- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Ч. 1. 584 с.
- Бажин Н.М., Иванченко В.А., Пармон В.Н. Термодинамика для химиков. М.: Химия, Колос,

2004. 416 с.

- Пригожин И., Дефей Д. Химическая термодинамика. Новосибирск, 1966. 352 с.
- Синатори М., Миеси Т., Мацусита Х. Вычислительная механика разрушения. М.: Мир, 1986. 334 с.
- Термоэластопласты / Под ред. В.В. Моисеева. М.: Химия, 1985. 182 с.
- Лобанов А.В., Алексеев А.А., Глуховской В.С., Осипчик В.С. // Успехи в химии и хим. технологии. 2013. Т. 27. № 4. С. 82–86.
- Алексеев А.А. [и др.] // Пластические массы. 2013. № 3. С. 12–15.

References:

1. Landau L.D., Lifshic E.M. Statisticheskaya fizika. M: Nauka, 1976. Ch. 1. 584 s.
2. Bazhin N.M., Ivanchenko V.A., Parmon V.N. Termodinamika dlya himikov. M.: Himiya, Kolos, 2004. 416 p.
3. Prigozhin I., Defej D. Himicheskaya termodinamika. Novosibirsk, 1966. 352 s.
4. Sinatori M., Miesi T., Macusita H.

Vychislitel'naya mekhanika razrusheniya. M.: Mir, 1986. 334 p.

5. Termoeoplasty / Ed. by. V. V. Moiseeva. M.: Himiya, 1985. 182 p.

6. Lobanov A.V., Alekseev A.A., Gluhovskoj V.S., Osipchik V.S. // Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii. 2013. V. 27. № 4. P. 82–86.

7. Alekseev A.A. [et al.] // Plasticheskie massy. 2013. № 3. P. 12-15.

Подписано в печать 31.12.2015
Уч.-изд. листов 12,25

Формат 60×84/8
Тираж 100 экз.

Печать цифровая
Заказ №

Московский технологический университет
119454, Москва, пр. Вернадского, 78.

Цена 450 руб.